

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-77966

(43) 公開日 平成9年(1997) 3月25日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P F		C 0 8 L 67/02	L P F
C 0 8 F 2/44	M C Q		C 0 8 F 2/44	M C Q
	M C S			M C S
2/48	M D H		2/48	M D H
C 0 8 K 3/08	K J Q		C 0 8 K 3/08	K J Q
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-259526

(22) 出願日 平成7年(1995) 9月13日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 樋之口 和彦

埼玉県川口市朝日1-17-2

(72) 発明者 森 哲

埼玉県与野市上落合1039

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野2291

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 希アルカリ水溶液または水での現像ができ、パターン精度が良好で、加熱焼成後の樹脂の残査が少なく、密着性に優れた抵抗体パターン用等の樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 水溶性のポリエーテル系化合物及び／又はポリエステル系化合物 (A)、希釈剤 (B)、光重合開始剤 (C)、金属粉又は金属酸化物 (D) を含有する事を特徴とする樹脂組成物及びその硬化物。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水溶性のポリエーテル系化合物及び／又はポリエステル系化合物（A）、希釈剤（B）、光重合開始剤（C）、金属粉及び金属酸化物（D）を含有する事を特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】抵抗体パターン、回路パターン又は蛍光体パターン用の請求項1の樹脂組成物

【請求項3】請求項1及び2記載の組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプラズマディスプレイ等の抵抗体パターン、回路パターン又は蛍光体パターンの製造工程において好適に用いられ、紫外線による露光及び弱アルカリ水溶液又は水による現像後に焼成することにより電流を安定的に流す為の良好な抵抗体パターン、優れた導電性を有する回路パターン又は蛍光体パターンを形成する樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より抵抗体ペースト（抵抗体をペースト状にした物）、導体ペースト（銅粉、銀粉等の導電物質をペースト状にした物）又は蛍光体ペースト（蛍光体をペースト状にしたもの）としては印刷方式、例えばスクリーン印刷等によりパターンを印刷し次いで焼成する事により抵抗体パターン、回路又は蛍光体パターンを形成するものが知られている。しかし、これらは近年の抵抗体パターン、回路パターン又は蛍光体パターンの高密度化には対応できない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点を改良し、細密なパターン作成が可能で紫外線で硬化後、弱アルカリ水溶液又は水で現像し、抵抗体パターン、回路パターン又は蛍光体パターンを形成し、焼成後、安定的に電流を流させる抵抗体パターン、優れた導電性を有する回路パターン又は蛍光体パターンを形成する樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は水溶性のポリエーテル系化合物及び／又はポリエステル系化合物

（A）、希釈剤（B）光重合開始剤（C）、金属粉及び金属酸化物（D）を含有する事を特徴とする樹脂組成物、特に抵抗体パターン用樹脂組成物、回路パターン用樹脂組成物、蛍光体パターン用樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明で用いる水溶性のポリエーテル系化合物及び／又はポリエステル系化合物（A）の具体例としては、例えばエチレンオキシドの開環重合により合成されるポリ（エチレンオキシド）のポリマー（分子量5〜500万）、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、フ

2

エノール、クレゾール等の水酸基を有する化合物にエチレンオキシドを縮合開環重合させて得られるポリエチレングリコール系ポリマー等のポリエーテル系化合物、これらポリエーテル系化合物とコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸あるいはその無水物との反応物あるいは、これらポリエーテル系化合物とε-カプロラクトンとの反応物であるポリエステル系化合物等を挙げることができる。具体的商品名としては、第一工業製薬（株）製、PEG10000、PEG20000、パオゲンEP-15、PP-15、明成化学工業（株）製、アルコックスR-150、R-1000、E-30、E-240等が挙げられる。又、これらポリエーテル系化合物及び／又はポリエステル系化合物（A）は、一種又は二種以上を混合して用いることができる。

【0006】（B）成分の具体例としては、例えば、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、スチレン、α-アルキルスチレン、カルビトール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸などのモノ（メタ）アクリレート類、エチレングリコール（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシ（メタ）アクリレート、グリセリンポリプロポキシ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロポキシテトラ（メタ）アクリレート等の多感能（メタ）アクリレート等の反応性希釈剤（B-1）、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エチレングリコールモノアリールエーテル類、ジエチレングリコールモノアリールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、キシレン、ベンジルアルコール等の芳香族炭化水素類、溶剤ナフサ類、プロピレンカーボネート等の有機溶剤類（B-2）等を挙げることができる。

【0007】（C）成分の具体例としては、例えば、2，4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノ

(3)

3

プロパン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル-1-ブタノン、4-ベンゾイル4'-メチルジフェニルスルフィド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ミヒラズケトン、ベンジルジメチルケタール、を挙げる事ができる。又、これら光重合開始剤(C)とアミン類などの光重合促進剤との併用することもできる。アミン類などの光重合促進剤としては、例えば、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルなどを挙げる事ができる。

【0008】(D)成分の具体例としては好ましくは粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の酸化ルテニウム( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ )、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、酸化サマリウム( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )、酸化セリウム( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ )、酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸化プラセオジム( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ )、酸化ネオジム( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )、酸化ガドリニウム( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )、酸化テルビウム( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ )、酸化ジスプロシウム( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )、酸化ホルミウム( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ )、酸化エルビウム( $\text{Er}_2\text{O}_3$ )、酸化ツリウム( $\text{Tm}_2\text{O}_3$ )、等の金属酸化物、銅粉、銀粉、パラジウム粉、銀とパラジウムの混合粉、表面処理された金粉、ランタン(La)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、プラセオジム(Pr)、ネオジム(Nd)、プロメチウム(Pm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、ツリウム(Tm)、エルビウム(Er)、ルテニウム(Lu)、イットリウム(Y)スカンジウム(Sc)等の金属粉を挙げる事ができる。これらが有する特性により、抵抗体用組成物、回路用組成物、蛍光体用組成物等に応用することができる。

【0009】本発明の樹脂組成物は(A)(B:B-1, B-2)(C)及び(D)成分を溶解、混合、混練することにより調整することができる。本発明の樹脂組成物中、各成分の使用割合は以下のようにすることができる(%)は重量%)。(A)成分+(B-1)成分+(C)成分を合計した使用量は組成物に対し5~60%が好ましく特に好ましくは10~40%であり(D)成分は40%~95%が好ましく特に好ましくは60~90%である。(A)+(B-1)+(C)の合計の量の中に占める各成分の好ましい使用量は以下の通りにな

4

\* する。すなわち(A)成分の使用量は50%~90%、

(B-1)成分の使用量は、5~45%(C)成分の使用量は、5~30%である。有機溶剤(B-2)の使用量は、本説明の組成物を使用するために適当な粘度調整等の目的のために任意の割合で使用することができる。

【0010】本発明の樹脂組成物には、その性能を阻害しない範囲で、レベリング剤、消泡剤、重合禁止剤、ワックス類非反応性ポリマー、ガラスビーズ、あるいはエポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレートと多塩基酸無水物の反応物等を使用する事もできる。本発明の樹脂組成物は、前述のように抵抗体用組成物、回路用組成物、蛍光体用組成物として用いることができ、これらはスクリーン印刷、ロールコート、カーテンフローコート、スプレーコート等の方法により、ガラス、セラミック基板等の基板の全面に印刷塗布される。印刷塗布後、必要に応じて遠赤外線または温風により50~250℃程度にプリベークされ有機溶剤が除去され、パターンニングしたい抵抗体部分、回路部分又は蛍光体部分だけが紫外線を通すようにしたネガマスクを用いて紫外線による露光が行われる。紫外線の露光量としては500~5000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ が好ましい。次に炭酸ナトリウム水溶液、苛性ソーダ水溶液等の希アルカリ水溶液又は水の現像液によりスプレーなどの手段で現像され、次いで例えば400℃~1000℃で焼成され抵抗体、回路又は蛍光体基板が得られる。

#### 【0011】実施例

以下実施例1~4により本発明を説明する。例中、部とは重量部を表す。

【0012】表1に示す組成にしたがって抵抗体用樹脂組成物を調整した。得られた樹脂組成物を150メッシュのポリエステル製スクリーンを用いてガラス基板の全面に膜厚35 $\mu\text{m}$ でスクリーン印刷し、200℃で30分プリベークした後ネガフィルムを接触させ超高压水銀灯により3 $\text{J}/\text{cm}^2$ を照射し、次いで未露光部を水(液温40℃)を用いてスプレー圧2 $\text{kg}/\text{cm}^2$ で2分間現像した。現像後空気中700℃で15分間焼成し、抵抗体パターンを形成した。パターン中の残存樹脂分、現像性、現像後のパターンの状態、ガラス基材への密着性を評価した。

#### 【0013】

#### 【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
バオゲンEP-15*1	10部	10部	10部	5部
ポリエチレングリコール(MW 6,000)				5部
KAYARAD PEG400DA*2		5部	2.5部	5部
KAYARAD TPGDA*3	5部		2.5部	
KAYACURE EPA*4	2部	2部	2部	2部

(4)

5		6			
KAYACURE DETX-S*5	2部	2部	2部	2部	
酸化ルテニウム	20部	20部	20部	20部	
ガラスビーズ	20部	20部	20部	20部	
ベンジルアルコール	40部	40部	40部	40部	
残存有機分 (wt%)	0.5	0.1	0.4	0.2	
現像性	○	○	○	○	
現像後のパターンの状態	○	○	○	○	
密着性	○	○	○	○	
【0014】注	○・・・・・・パターンは正確に維持されている。				
*1パオゲンEP15：第一工業製薬株式会社製ポリエーテルポリエステルポリマー	×・・・・・・パターンの幅が細くなっている。				
*2KAYARAD PEG400DA：日本化薬(株)製、ポリエチレングリコールジアクリレート	△・・・・・・パターン部分の一部または、全部剥がれている。				
*3KAYARAD TPGDA：日本化薬(株)製、トリプロピレングリコールジアクリレート	【0018】(密着性)				
*4KAYACURE EPA：日本化薬(株)製、光重合開始剤、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル	○・・・・・・100/100で剥がれない物				
*5KAYACURE DETX-S：日本化薬(株)製、光重合開始剤、2、4-ジエチルチオキサントン	×・・・・・・50/100～90/100				
【0015】(残存有機分)700℃加熱後の重量減少分を測定。	△・・・・・・0/100～50/100				
【0016】(現像性)下記の評価基準を使用した。	【0019】表1の結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物及びその硬化物は現像性に優れ、現像後のパターン精度が良好で、焼成可能で、密着性に優れている。				
○・・・・・・現像時完全に現像できた。	【0020】				
×・・・・・・現像時わずかに残さがあるもの。	【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、パターンを形成したフィルムを通して選択的に紫外線により露光し、未露光部分を現像することによる抵抗体、回路パターン又は蛍光体パターン形成において、現像性に優れ、現像後のパターン精度が良好で、低温にて焼成可能で密着性に優れた物である。				
△・・・・・・現像時、現像されない部分がある。					
【0017】(現像後のパターンの状態)					

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/22	K J R		C 0 8 K 3/22	K J R
5/00	K J T		5/00	K J T
C 0 8 L 71/02	L Q D		C 0 8 L 71/02	L Q D
	L Q E			L Q E
C 0 9 D 4/00	P D Q		C 0 9 D 4/00	P D Q
G 0 3 F 7/032			G 0 3 F 7/032	